

Министерство образования и науки РФ
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

УДК 544.6.018

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по науке
_____ Кружаев В.В.
«___» _____ 2013

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках выполнения п.2.1.1.1 Плана реализации мероприятий Программы развития
УрФУ на 2013 год

ПО ТЕМЕ:
**Электрокристаллизация фаз на эвтектических интерфейсах, образованных
ковалентно-ионными оксидами: морфология, структура, состав, свойства**
(Заключительный)

Договор возмездного оказания услуг (выполнения работ, на создание произведения)
№2.1.1.1/28

Зав.кафедрой	_____28.10.2013 (подпись, дата)	Нейман А.Я.
Научный руководитель	_____28.10.2013 (подпись, дата)	Нейман А.Я.
Исполнитель	_____28.10.2013 (подпись, дата)	Пестерева Н.Н.

Екатеринбург 2013

Реферат

1. *Исполнитель:*

Пестерева Наталья Николаевна

2. *Аннотация:*

Проблема изучения природы и механизма взаимодействий, происходящих в оксидных композитных объектах, трудна для решения в силу очевидных инструментальных затруднений. Однако существует и иной подход - комплексное исследование систем, содержащих высокую концентрацию гетерофазных границ с последующим вычленением вклада свойств границ из суммарных свойств системы. Поскольку интерфейсы являются нанообъектами природно присущими как нано-, так и микроструктурированным системам, то получаемая информация даст сведения о химическом составе, транспортных свойствах и реакционной способности гетерофазных наноструктурированных объектов – эвтектических интерфейсов. Одним из путей образования плотных гетерофазных границ является твердофазное растекание оксидов в электрическом поле, называемое электроповерхностным переносом.

Настоящий проект направлен на исследование недавно обнаруженного явления интерфейсной *кристаллизации*, сопровождающего электроповерхностный перенос оксидов через эвтектические интерфейсы типа $\text{WO}_3|\text{Me}_{2/n}^{n+}\text{WO}_4$.

В настоящем проекте методами SEM-EDA и TEM, ESCA было изучено влияние природы оксидов, характера их химической связи, поверхностной энергии и природы проводимости на природу, структуру, состав и морфологию фаз, образующихся на интерфейсах в процессе электроповерхностного переноса. Построена модель процессов, сопровождающих явление электрокристаллизации.

Тематика проекта соответствует п. 2 перечня приоритетных научных направлений и пп. 15, 17 перечня критических технологий РФ и направлению «Химия твердого тела, как основа неорганического материаловедения» программы развития УрФУ.

3. *Ключевые слова:*

Электрокристаллизация, нано- и микроленты, стержни, нанокомпозиты, электроповерхностный перенос оксидов через интерфейсы, неавтономные фазы.

4. *Название отчета:*

Электрокристаллизация фаз на эвтектических интерфейсах, образованных ковалентно-ионными оксидами: морфология, структура, состав, свойства.

Abstract

1. *Performer:*

Pestereva Natalia Nikolaevna

2. *Annotation:*

Problem of investigation of nature and mechanism of interactions that take place in oxide composite object is difficult owing to obvious experimental difficulties. Nevertheless there is and other approach – the complex study of the systems with high density of heterophase boundaries and subsequent isolation of boundaries properties contribution from summary properties of system under investigation. Since the interphases are nano-objects, then obtained information is a source of data about chemical composition and reactivity of heterophase nano-structured objects – eutectic interphases. So called electrosurface transfer – solid state spreading of oxides under electrical field application, is one of the ways of dense heterophase boundaries formation. The given project is aimed on investigation of electrosurface *crystallization* phenomenon, recently detected. This phenomena accompanies electrosurface transfer across the eutectic interphases of type $\text{WO}_3|\text{Me}_{2/n}^{\text{n}+}\text{WO}_4$. By SEM-EDA and TEM, ESCA techniques it was studied the effect of oxides nature, character of chemical bonding, surface energy and conductivity nature on nature, composition and morphology of phases that forms on interphases during electrosurface transfer. The model of processes that accompanies electrocrystallization phenomenon was proposed. The theme of this project corresponds to p.2 of the list of priority science directions and to pp. 15, 17 of the critical technologies RF and to the direction “Solid State Chemistry as basement of inorganic material science” of UrFU program of development.

3. *Keywords:*

Electrocrystallization, nano-and micro-ribbons, rods, nanocomposites, electrosurface transfer through the oxide interfaces, non-autonomous phases.

4. *Title of the report:*

Electrocrystallization of phases on eutectic interphases formed by covalence-ionic oxides: morphology, structure, composition, properties.

Оглавление

Реферат	2
Abstract.....	3
Обозначения и сокращения	5
Введение	6
Методы исследования и методика подготовки образцов	10
Методы исследования	10
Электроповерхностный перенос.....	10
Сканирующая электронная микроскопия	10
Подготовка образцов	10
Полученные важнейшие результаты	12
Исследования сканирующей электронной микроскопией	14
Композит $\text{WO}_3 \text{SrWO}_4$	14
Композит $\text{WO}_3 \text{BaWO}_4$	20
Композит $\text{WO}_3 \text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$	21
Композит $\text{WO}_3 \text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$	22
Композит $\text{WO}_3 \text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$	23
Исследования просвечивающей электронной микроскопией.....	25
Обсуждение результатов	26
Заключение.....	27
Литература	28

Обозначения и сокращения

α – поверхностная энергия

σ – электропроводность

T – температура, $^{\circ}\text{C}$

I – ток, mA

Q – количество пропущенного электричества, Кл

ЭПП – электроповерхностный перенос

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

D – коэффициент диффузии

РФА – рентгенофазовый анализ

РФЛА – рентгенофлуоресцентный анализ

Введение

Под твердофазным растеканием (ТФР) понимают распространение вещества A по поверхности вещества B , приводящее к образованию распределенной структуры в которой оба вещества (A, B) макроскопически химически инертных сохраняют многие из индивидуальных свойств [1-4].

Электроповерхностная миграция (электроповерхностный перенос) – представляет собой частный случай феномена твердофазного растекания, осуществляющегося при наложении градиента электрического потенциала на гетерофазную систему, по крайней мере, один из компонентов которой является поверхностно подвижным.

Доминантным условием твердофазного растекания, является существенное различие поверхностной энергии контактирующих фаз, например, если

$$\alpha_A < \alpha_B, \quad (1)$$

то в результате становится термодинамически выгодным покрытие поверхности компонента B пленкой A , имеющей более низкую поверхностную энергию [1].



ТФР, в отличие от поверхностной гетеродиффузии, когда происходит разбегание атомов по поверхности, или от диспергирования вещества на подложку, приводит к образованию сплошной или островковой пленки A на B .

Роль ТФР естественно велика в системах с развитой внутренней поверхностью (высокой удельной концентрацией гомофазных и гетерофазных границ любого типа). Именно таковыми являются наноразмерные, хотя бы в одном измерении, объекты: планарные структуры, монофазная керамика, гетерофазная керамика (композиты) и высокопористые системы.

Согласно представлениям, сформулированным в работе [4], принципиально можно выделить два типа систем, термодинамика и механизм твердофазного растекания в которых существенно отличаются.

(I) A и B предельно взаимно химически инертны и структурно отличны. Именно такая ситуация характерна например, для контакта In_2O_3 (порошок)| Al_2O_3 (плотная керамика или монокристаллическая подложка) [3, 4]. Здесь, благодаря соотношению $\alpha_{\text{In}_2\text{O}_3} \ll \alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ и большей поверхностной подвижности In_2O_3 : $D_{\text{In}_2\text{O}_3}^S \gg D_{\text{Al}_2\text{O}_3}^S$ происходит распространение In_2O_3 по Al_2O_3 , с образованием близкой к монокристаллической пленки монофазного In_2O_3 , толщина которой может достигать 100 мкм [3, 4]. Стационарность растекания и роста толщины обеспечиваются в данном случае тем, что химический

потенциал ультрадисперсных частиц In_2O_3 всегда существенно выше чем для близких к плоским граням макрозерен In_2O_3 , формирующихся на плоской подложке Al_2O_3 [3,4].

(II) *A* и *B* взаимно (в аспекте объемной термодинамики) химически инертны, образуют эвтектический интерфейс, но способны к сильному межфазному поверхностному взаимодействию, тем более имея определенные элементы структурного родства. На контакте между ними образуется пленка поверхностной (по терминологии Ленгмюра, Шилова или Алескоского [6]) или неавтономной (по терминологии Пригожина-Дефэ [7]) фазы. В работе [4] состав подобных фаз предложено обозначать как AB_s , подчеркивая её поверхностную, интерфейсную локализацию. AB_s в монофазном виде термодинамически и кинетически неустойчива, и способна существовать только в контакте с фазами *A* и *B*, её образовавшими. На сегодняшний день едва ли не наиболее изученными твердофазными интерфейсными фазами AB_s являются неавтономные продукты, образующиеся на контактах $\text{MeWO}_4|\text{WO}_3$ ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [4, 5]. Необычные термодинамические, кинетические и функциональные характеристики подобных фаз и систем их содержащих, описаны в литературе.

Для систем этого типа, как и для (I), выполняется соотношение

$$\alpha_A < \alpha_B, \quad (3)$$

однако твердофазное растекание *A* по *B*, ограничивается формированием пленки неавтономной фазы AB_s толщиной не превышающей 10-20 нм и, далее прекращается. Причина остановки роста достаточно очевидна – обволакивание зерен фазы с высокой α пленкой фазы с низкой поверхностной энергией (*A* или AB_s) приводит к замене границы «газ/*B*» «низкоэнергетической» « $A(AB_s)/B$ границей», что резко снижает общую поверхностную энергию системы, делая, тем самым, дальнейшее наслаивание энергетически нецелесообразным.

На сегодняшний день едва ли не наиболее изученными твердофазными интерфейсными фазами AB_s являются неавтономные продукты, образующиеся на контактах $\text{MeWO}_4|\text{WO}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [4, 5, 8, 10]. Необычные термодинамические, кинетические и функциональные характеристики подобных фаз и систем их содержащих, описаны в литературе [4, 5, 10].

Согласно представлениям, рассмотренным в работах [4, 5], реальное строение интерфейса системы $|\text{WO}_3| \text{MeWO}_4|$ описывается схемой



где границы «|» условно показывают область, занимаемую неавтономной фазой {MeW-s}. Согласно данным, полученным ранее методом ЭСХА, состав MeW-s фазы близок к $[W]/[Ca] \approx 1,5...2$.

Важнейшим свойством MeW-s неавтономных фаз является их двусторонняя поверхностная активность

$$\alpha_{MeW-s} < \alpha_{WO_3} < \alpha_{MeWO_4} \quad (5)$$

и двухсторонняя поверхностная подвижность

$$D_{MeW-s \rightarrow WO_3} \approx D_{MeW-s \rightarrow MeWO_4} \quad (6)$$

поэтому они способны распространяться по поверхности WO_3 и $MeWO_4$ по механизму твердофазного растекания, образуя матричную перколяционную систему Максвелловского типа.

Критерий (5) обеспечивает выполнение *термодинамического* условия взаимного твердофазного растекания, *Кинетически* твердофазное распространение MeW-s обеспечивается выполнением условия (6).

Наиболее интересное и, порой, загадочное поведение рассмотренные системы демонстрируют при наложении электрического поля малой напряженности или пропускании малого тока (≤ 1 мА/см²) при проведении экспериментов в ячейках



Ранее строение указанных интерфейсов и продуктов распада интерфейсных неавтономных фаз методами электронной микроскопии не проводилось, что и явилось основной целью настоящей работы.

Цель и задачи работы

Цель: исследование процессов *электрокристаллизации* в процессе электро- и массопереноса, происходящих на гетерофазных границах эвтектических систем типа $WO_3 | Me^{n+}_{2/n}WO_4$.

В рамках указанной цели поставлены следующие *задачи*:

- синтез образцов вольфраматов 2+ и 3+ металлов (Sr, Ba, Sc, Eu, Nd) и аттестация их фазового состава, морфологии и проводимости;
- проведение экспериментов по электроповерхностному переносу в симметричных ячейках $WO_3 | Me^{n+}_{2/n}WO_4 | WO_3$, и анализ влияния природы вольфраматов на процесс электрокристаллизации;

- изучение влияния потенциально-токового режима электроповерхностного переноса на процесс электрокристаллизации;
- исследование структуры, состава и морфологии фаз - продуктов электрокристаллизации, образующихся на интерфейсах,
- построение первичной электрохимической модели процесса электрокристаллизации.

Методы исследования и методика подготовки образцов

Методы исследования

Электроповерхностный перенос

Экспериментальные данные по электроповерхностному переносу (стимулированной полем миграции) получены с помощью симметричных электрохимических ячеек



(Me=Sr, Ba, Sc, Eu, Nd) в интервале температур 850...900 °С. Величину тока в гальваностатических опытах поддерживали в пределах $I = 1...5$ мА, потенциостатические эксперименты проводили при $U_{\text{const}}=100\text{В}$. Через ячейку пропускали различное количество электричества ($Q = 5...150\text{Кл}$). Платиновые электроды были выполнены в виде пластинок. Собранный система помещалась в печь, предварительно разогретую до необходимой температуры. Время выхода на изотермический режим не превышало 5-10 минут. После этого на систему подавалось напряжение от источника Б5-49.

Сканирующая электронная микроскопия

СЭМ – исследования были выполнены в ЦКП ИЕН УрФУ на сканирующем электронном микроскопе для исследования морфологии, химических и структурных свойств материалов с нанометровым пространственным разрешением марки AURIGA CrossBeam, Carl Zeiss NTS, Германия, при содействии оператора Д.К. Кузнецова, и в институте Электрофизики РАН на сканирующем микроскопе марки Carl Zeiss LEO 982 при содействии оператора Мурзакаева А.М.

ПЭМ – исследования были выполнены в институте Электрофизики РАН на просвечивающем электронном микроскопе JEM 2100 (JEOL, Япония)

Содержание Ca и Sr в катодных брикетах $\text{WO}_3^{(-)}$, после опытов в ячейках (8) определили методом рентгено-флуоресцентного анализа на спектрометре S4 Explorer фирмы Bruker.

Подготовка образцов

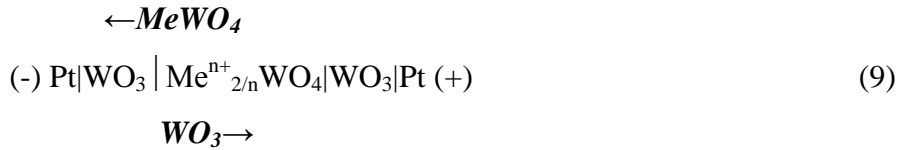
В работе использовали $\text{Me}^{n+}_{2/n}\text{WO}_4$ (Me = Sr, Ba, Sc, Eu, Nd) синтезированные по стандартной керамической технологии путем отжига смеси WO_3 (“ос.ч.” 11-2) и MeCO_3 или Me_2O_3 (“ос.ч.”). стехиометрического состава при ступенчатом повышении температуры и многократных перетираниях. Брикетирование $\text{Me}^{n+}_{2/n}\text{WO}_4$ и WO_3 проводили на ручном гидравлическом прессе в стальной пресс-форме. Брикет (10 × 1..2 мм) спекали затем шлифовали до получения плоскопараллельных поверхностей.

Относительную плотность брикетов определяли исходя из их массы и геометрических размеров. Для $\text{Me}^{n+}_{2/n}\text{WO}_4$ относительная плотность составила $\approx 80\%$ и для $\text{WO}_3 \approx 70\%$.

Рентгенофазовый анализ (РФА) объектов исследования выполняли на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE в $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении с шагом $0,05^\circ/\text{сек}$, со скоростью одна точка в секунду. Расшифровку рентгенограмм проводили с помощью программного обеспечения XRL Edit и базы данных ASTM.

Полученные важнейшие результаты

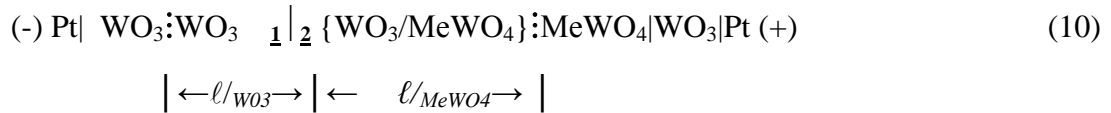
После экспериментов в электрическом поле наблюдали следующую типичную картину



Электроповерхностный перенос, как и в ранее описанных экспериментах [4, 5] имел двусторонний характер.

1. Масса брикетов $\text{WO}_3^{(-)}$ всегда уменьшается. WO_3 переносится на внутреннюю поверхность керамики $\text{Me}^{n+}_{2/n} \text{WO}_4$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Sc}, \text{Eu}, \text{Nd}$) – масса брикетов $\text{Me}^{n+}_{2/n} \text{WO}_4$ всегда возрастает примерно на ту же величину, согласно РФА здесь образуется двухфазный распределенный композит (поликристаллическая пленка WO_3 покрывает зерна и межзеренное пространство керамики $\text{Me}^{n+}_{2/n} \text{WO}_4$).
2. Компоненты $\text{Me}^{n+}_{2/n} \text{WO}_4$ в неэквивалентно меньшем количестве мигрируют на внутреннюю поверхность WO_3 , но большая часть толщины диска $\text{WO}_3^{(-)}$ меняет окраску на темно-зеленую.

Таким образом, в результате индуцированного электрическим полем взаимопроникновения компонентов через интерфейс $\text{MeWO}_4 | \text{WO}_3$, в строении исходной ячейки (4) происходили следующие изменения



Здесь ℓ / WO_3 – толщина части диска $\text{WO}_3^{(-)}$, изменившей окраску на темно-зеленую; ℓ / MeWO_4 – толщина композитной (пропитанной) части исходного диска MeWO_4 . Символ «:» показывает условные границы между указанными частями брикетов WO_3 и MeWO_4 . После опытов ячейки разбирали и определяли изменение массы дисков, рис. 1. Затем контактные поверхности 1 и 2 и прилегающие к ним области анализировали различными методами.

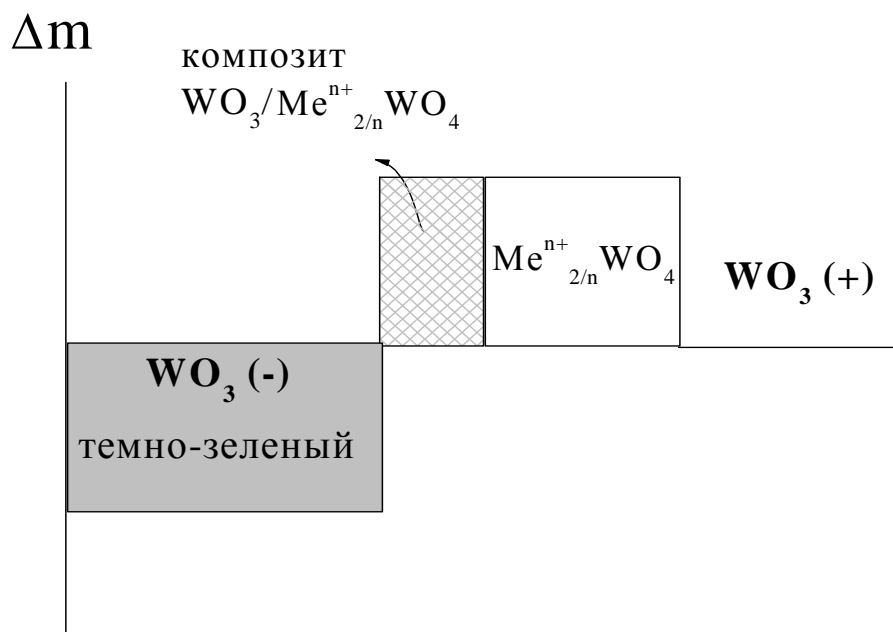


Рис.1 Схема изменения массы и цвета секций ячейки (1) после эксперимента в ячейке ().

В большинстве экспериментов масса анодной секции $\text{WO}_3 (+)$ практически не менялась [4, 5].

Присутствие Me^{2+} на поверхности WO_3 (границе 1) было показано методом РФЛА (~ 0.15масс % на внешней поверхности и ~ 0.10 масс % на глубине ~ 100 мкм).

Далее диски WO_3 и $\text{Me}^{n+}_{2/n}\text{WO}_4$ раскалывали, и образовавшиеся сечения изучали методами СЭМ или ПЭМ. Поверхность сечения части дисков WO_3 шлифовали до зеркального блеска, затем, подвергали дополнительному свободному отжигу (860⁰С, 2 ч) и поверхность (1) исследовали вновь.

Исследования сканирующей электронной микроскопией

Композит $WO_3/SrWO_4$

Поверхность $SrWO_4$ после контакта с WO_3 имела темно-зеленую окраску. Толщина окрашенной области, глубина проникновения WO_3 в брикет $SrWO_4$, достигала 250 мкм, рис.2.

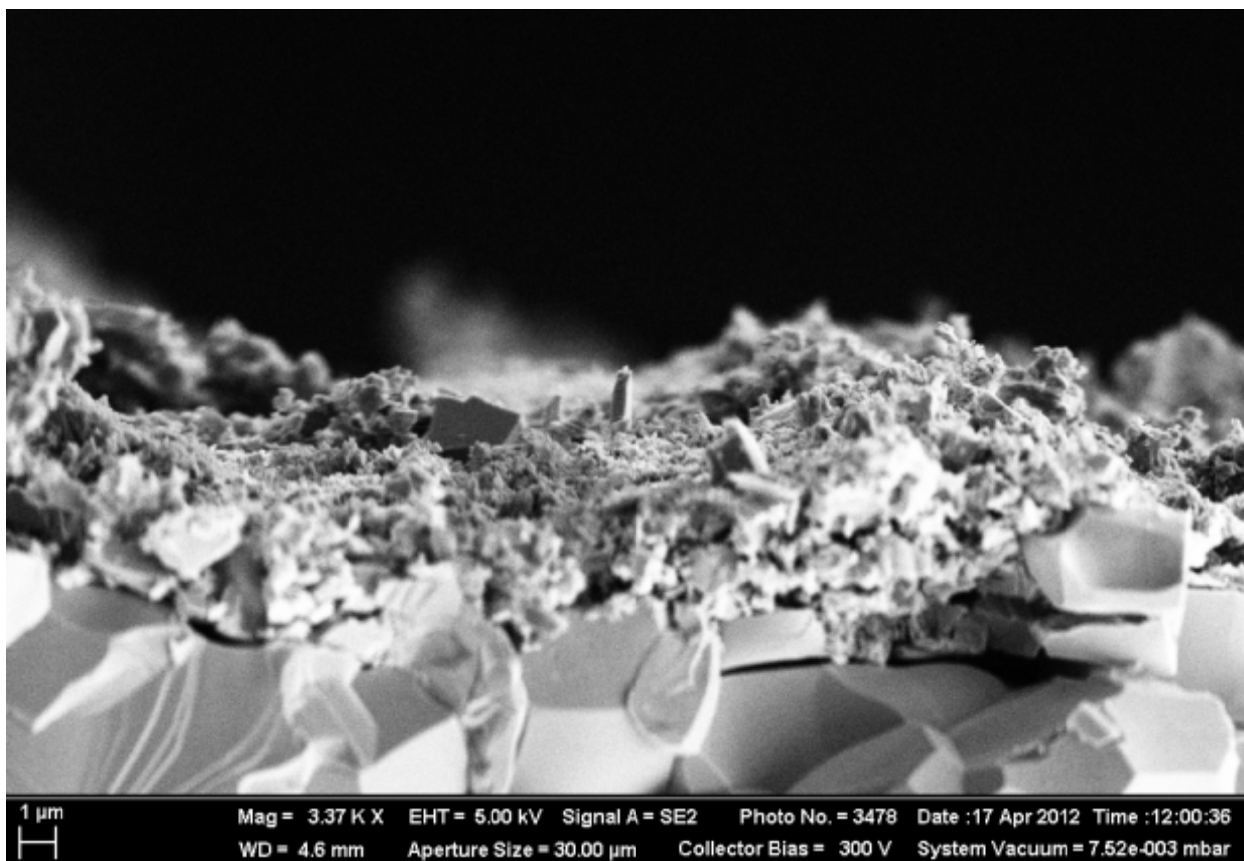


Рис.2. Изображение СЭМ скола брикета $SrWO_4$ контактировавшего с WO_3 в ячейке (8).

Рисунок 2 наглядно демонстрирует толщину пропитанного оксидом вольфрама слоя в брикете $SrWO_4$. Кроме того, следует отметить, что окрашенная часть имеет совершенно иную морфологию зёрен. Зерна в этой области мелкие, и достигают размера в несколько десятков нанометров. Другими словами, WO_3 , проникая на внутреннюю поверхность вольфрамата стронция, словно раздрабливает зерна вольфрамата на более мелкие. Но этот процесс не единственный, который можно наблюдать в опытах по электроповерхностному переносу. На рас.3. представлена СЭМ-фотография поверхности брикета вольфрамата стронция.

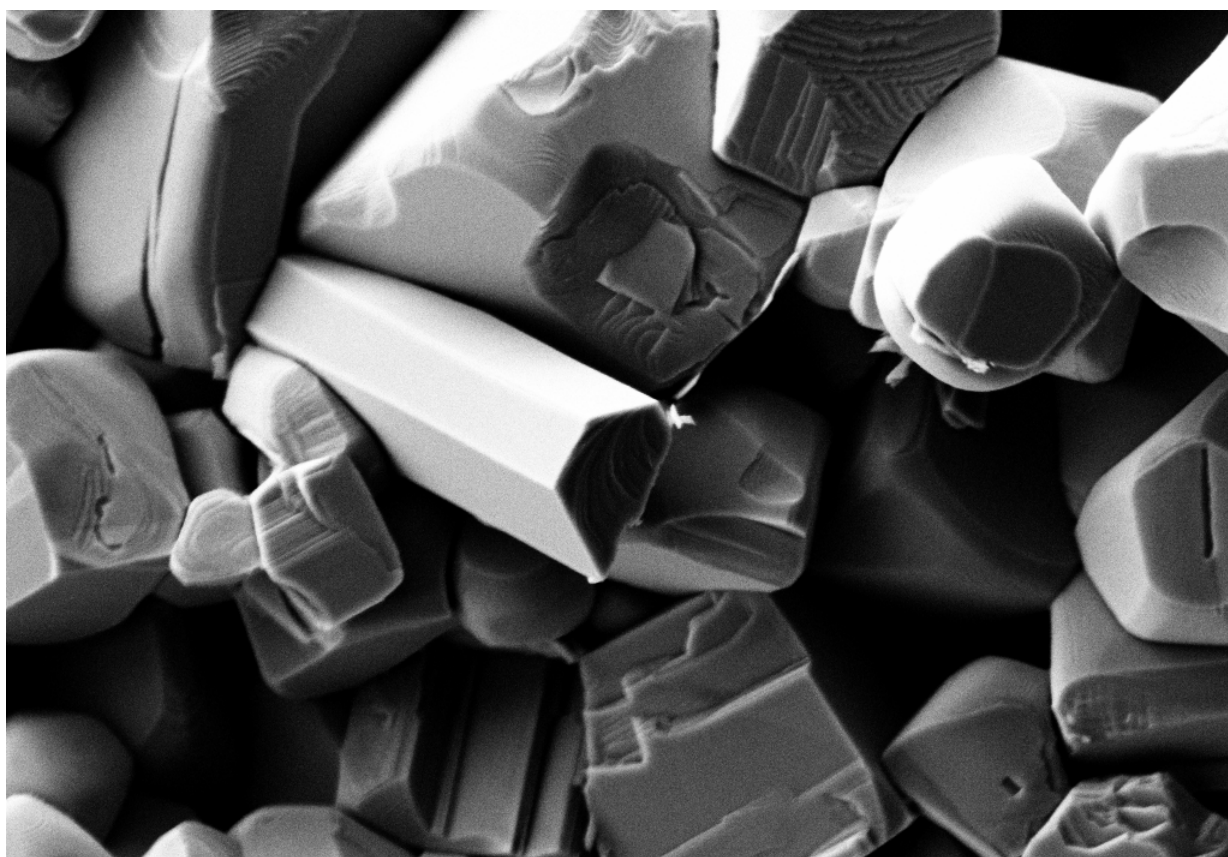


Рис. 3. Изображение СЭМ поверхности брикета SrWO_4 контактировавшего с WO_3 в ячейке (8).

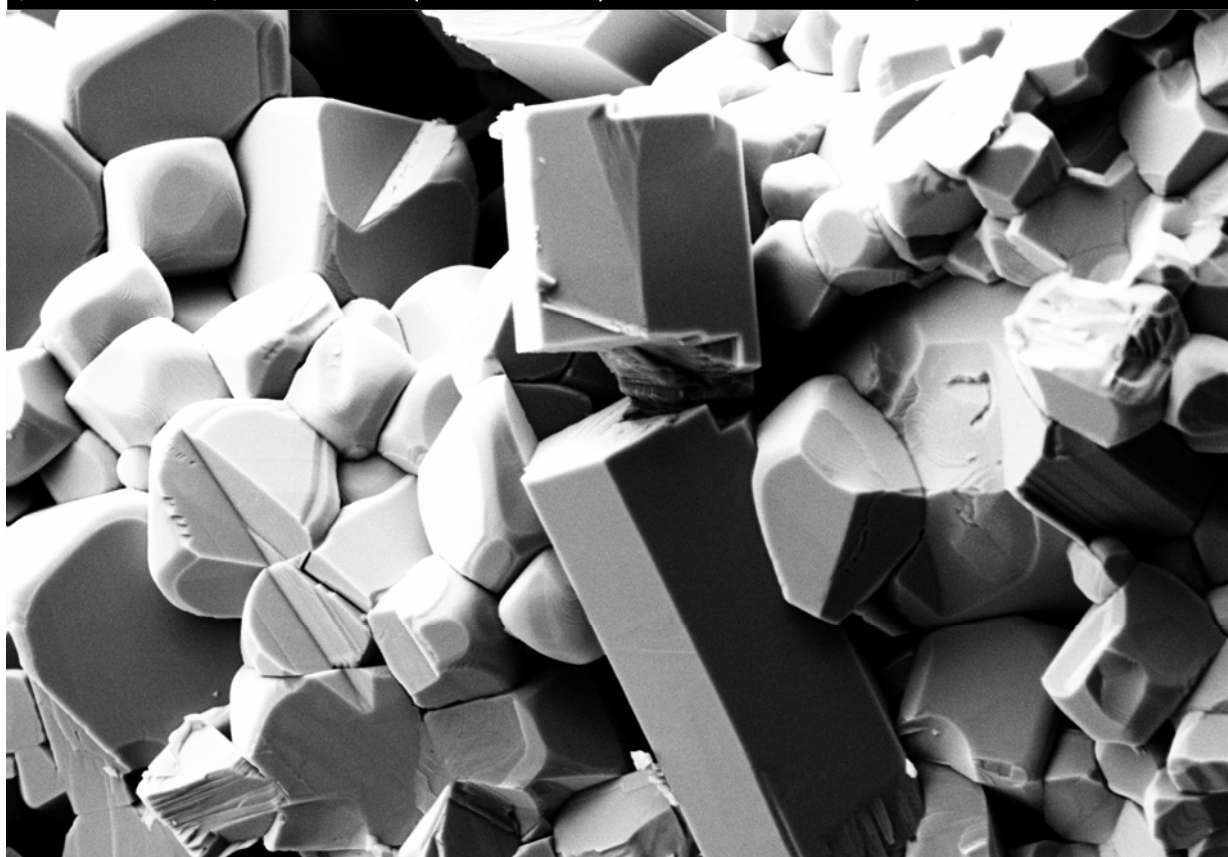
Здесь мы отчетливо наблюдаем, что WO_3 проникший на внутреннюю поверхность вольфрамата стронция образует на его поверхности выделения, похожие по форме на спички или карандаши. Образовавшиеся выделения не просто расположены на поверхности подложки, но и проникают внутрь образца.

Следует отметить, что образовавшиеся на поверхности вольфрамата выделения в виде карандашей и палок, характерны не только для вольфрамата, они так же образуются на катодном брикете оксида вольфрама. Другими словами, эти выделения начинают произрастать в брикете WO_3 и по мере пропускания тока прорастают вдоль внутренней поверхности брикета оксида вольфрама и внедряются в брикет вольфрамата.

На рисунке 4 хорошо видно, как из межзёрного пространства прорастают микровыделения в виде карандашей и палок.



2 μ m Mag = 9.22 K X EHT = 5.00 kV Signal A = SE2 Photo No. = 3511 Date :17 Apr 2012 Time :13:20:36
WD = 4.2 mm Aperture Size = 30.00 μ m Collector Bias = 300 V System Vacuum = 6.77e-007 mbar



2 μ m Mag = 5.84 K X EHT = 5.00 kV Signal A = SE2 Photo No. = 3507 Date :17 Apr 2012 Time :13:13:18
WD = 4.3 mm Aperture Size = 30.00 μ m Collector Bias = 300 V System Vacuum = 7.03e-007 mbar

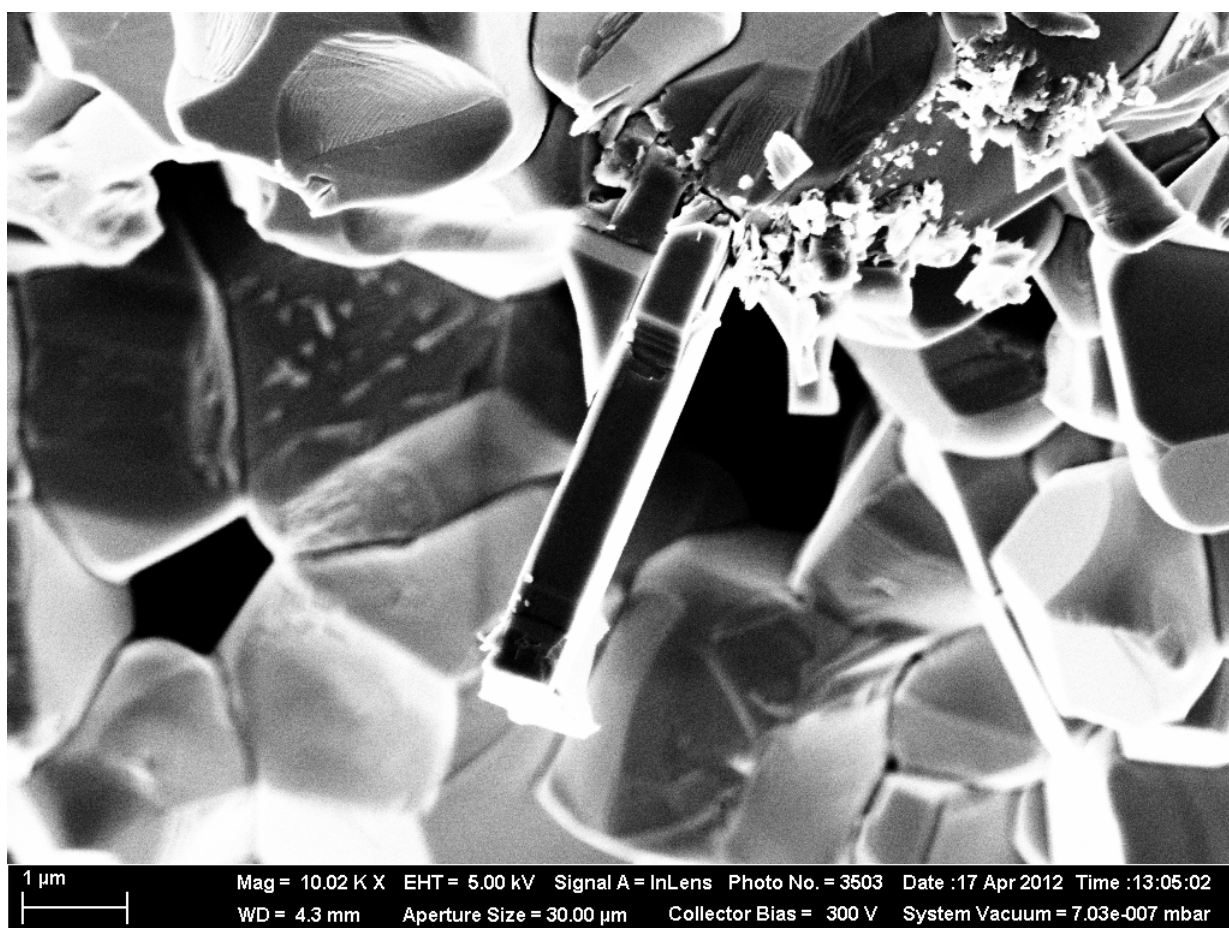


Рис. 4. Изображения СЭМ скола брикета WO_3 контактировавшего с брикетом вольфрамата стронция в ячейке (8).

В рамках данной работы впервые удалось отделить выросшие новообразования и поместить их на графитовый скотч для дальнейшего детального исследования. Рисунок 5 демонстрирует внешний вид образования, выросшего в результате электрокристаллизации на границе $\text{WO}_3|\text{SrWO}_4$. Следует отметить, что средняя толщина палок и карандашей варьируется от 1 до 3 мкм.

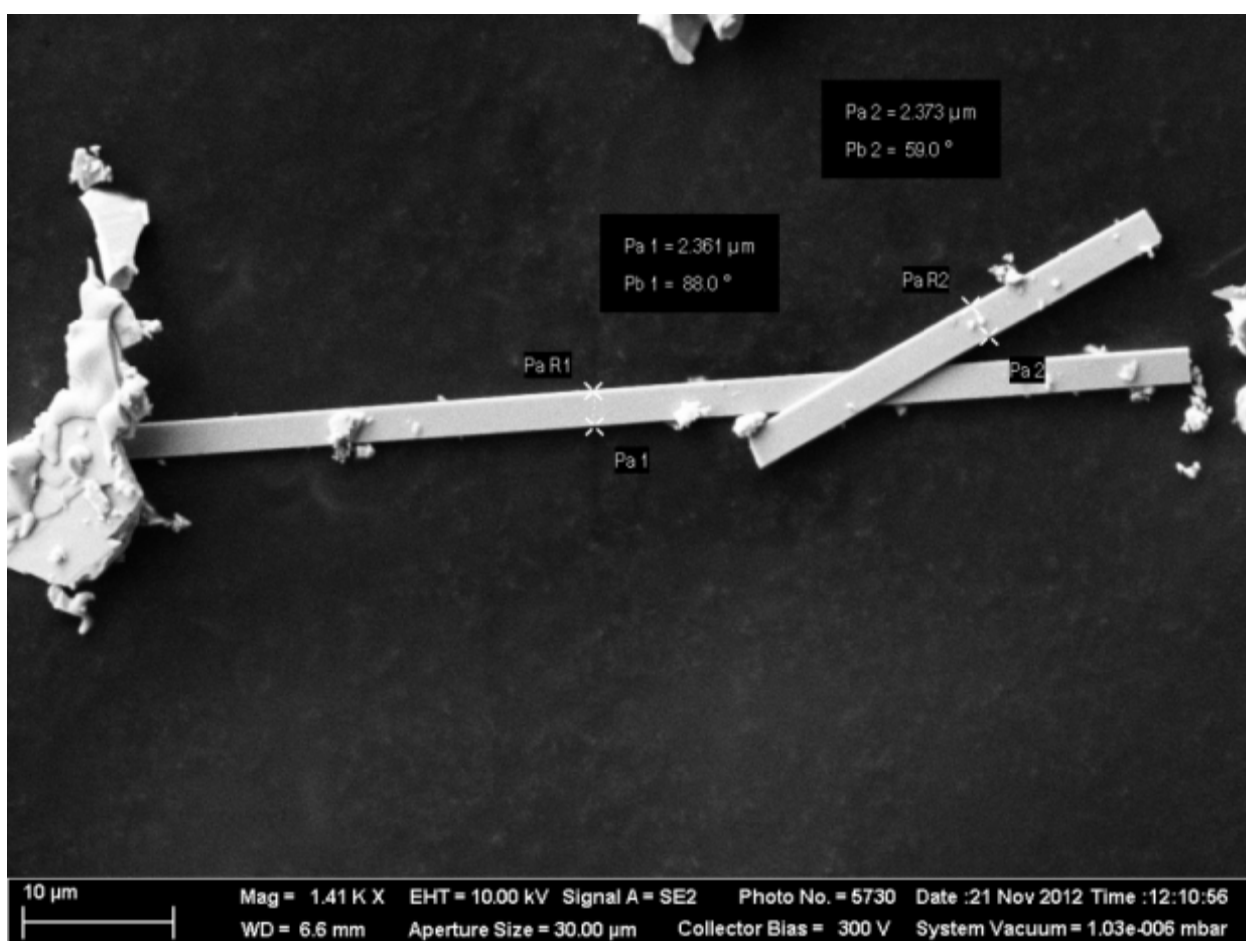


Рис. 5. Изображение СЭМ образования, выросшего в результате электрокристаллизации на границе $\text{WO}_3|\text{SrWO}_4$.

Далее, отделённые выросшие новообразования исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа с энергодисперсионным анализатором химического состава.

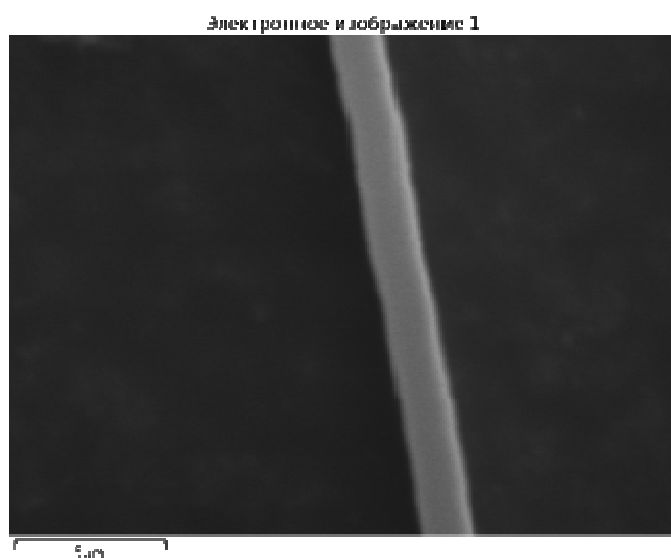


Рис. 6. Изображение СЭМ образования, выросшего в результате электрокристаллизации на границе $\text{WO}_3|\text{SrWO}_4$.

Таблица 1. Данные химического состава.

Элемент	Тип линии	Атом.%	Вес.%	Сигма Вес.%	ОКСИД	Вес.% оксида	Сигма вес.% оксида
O		68.26	18.22				
Sr	L серия	4.43	6.48	1.47	SrO	7.66	1.74
W	M серия	19.54	59.94	1.72	WO3	75.58	2.17
Сумма:		100.00	100.00			96.60	

Данные табл.1 показывают, что образовавшийся карандаш состоит из следующих элементов Sr и W. Объяснения данному наблюдению будут даны также ниже. Следующие данные, изображенные на рис. 7 так же показывают, что выкристаллизованное образование состоит в основном из элементов Sr и W (основной сигнал в области 7000-9000 имп/сек).

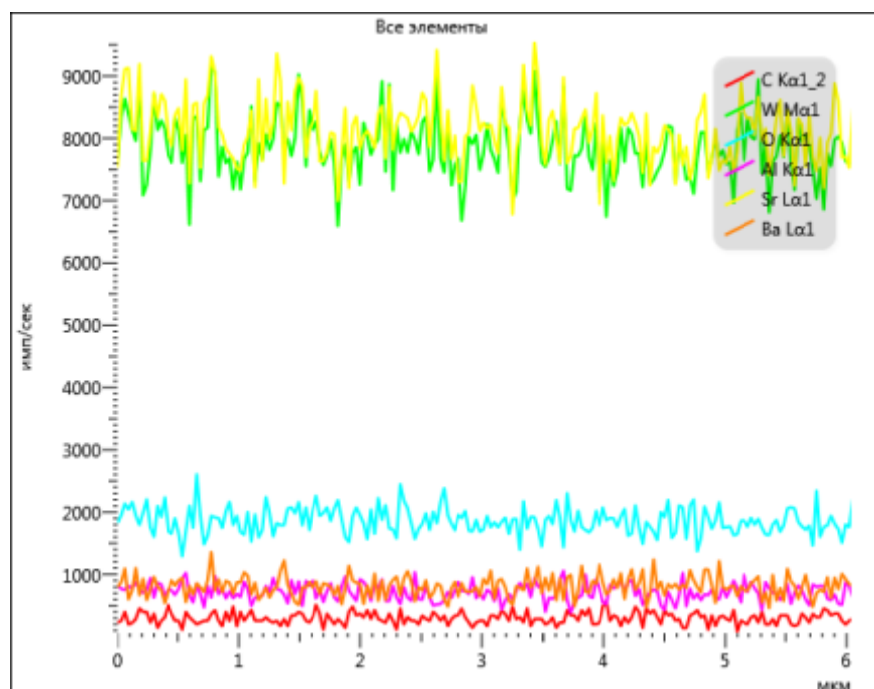
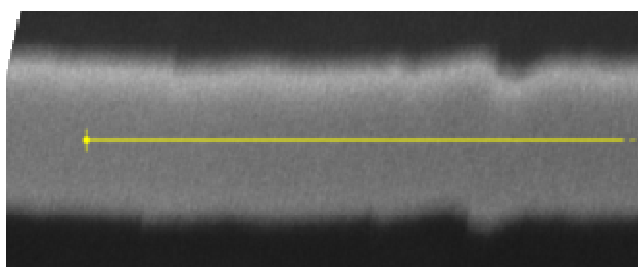


Рис. 7. Данные сканирования вдоль выросшего новообразования энергодисперсионным анализатором.

Композит $WO_3/BaWO_4$

На следующем этапе в вышеизложенной последовательности исследовался интерфейс $WO_3|BaWO_4$.

Результаты представлены на рис. 8 и 9.

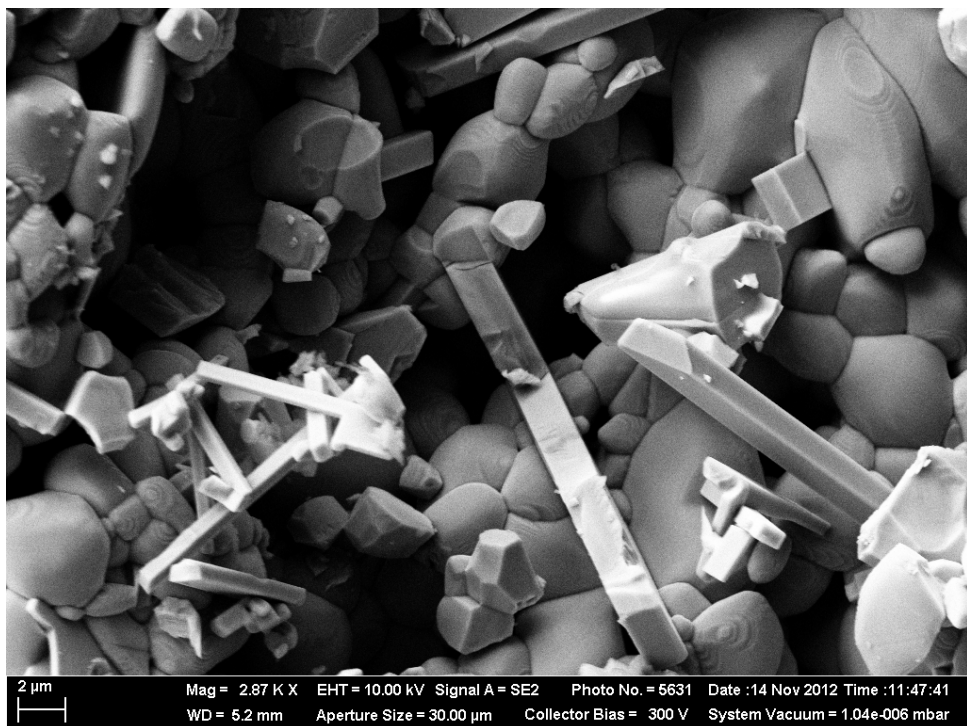


Рис. 8. Изображение СЭМ поверхности брикета WO_3 контактировавшего с $BaWO_4$ в ячейке (8).

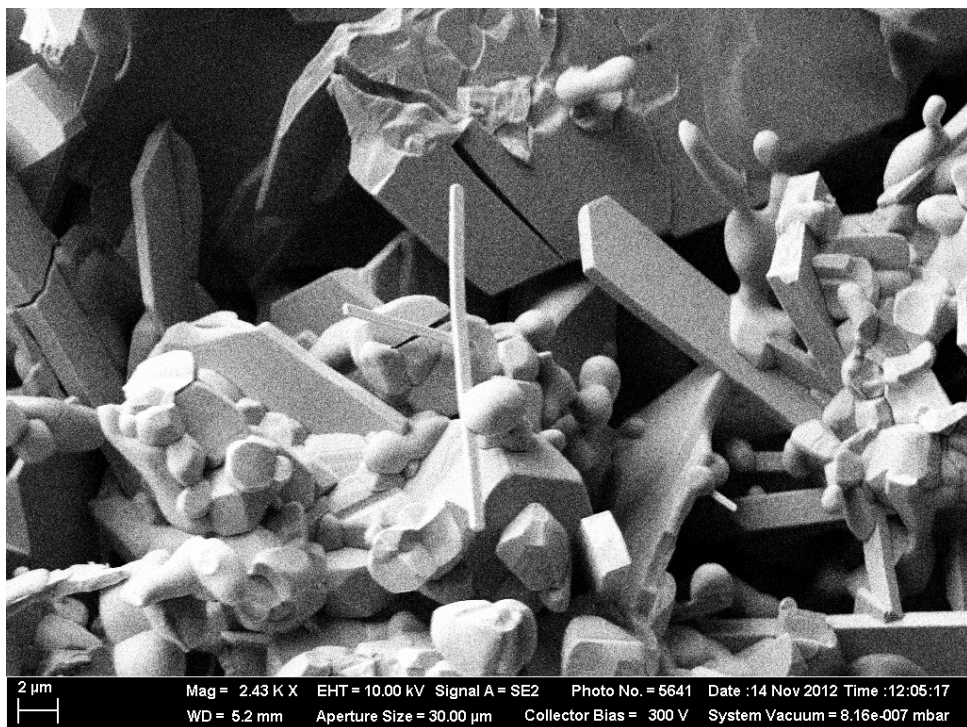


Рис. 9. Изображение СЭМ поверхности брикета $BaWO_4$ контактировавшего с WO_3 в ячейке (8).

Композит $WO_3/Sc_2(WO_4)_3$

На следующем этапе в вышеизложенной последовательности исследовался интерфейс $WO_3|Sc_2(WO_4)_3$.

Результаты представлены на рис. 10 и 11.

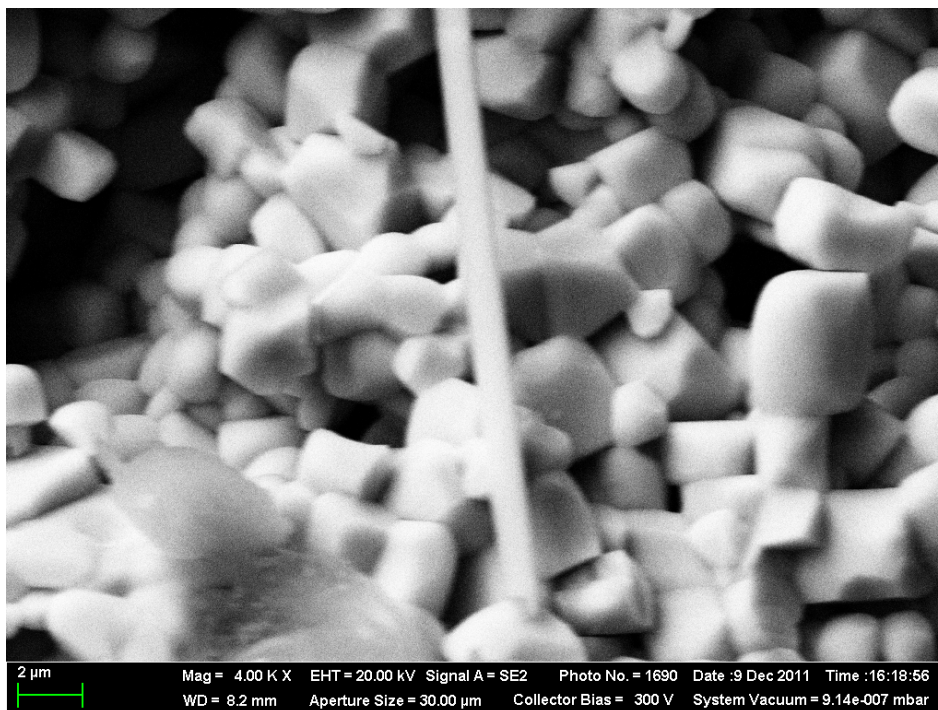


Рис. 10. Изображение СЭМ поверхности брикета WO_3 контактировавшего с $Sc_2(WO_4)_3$ в ячейке (8).

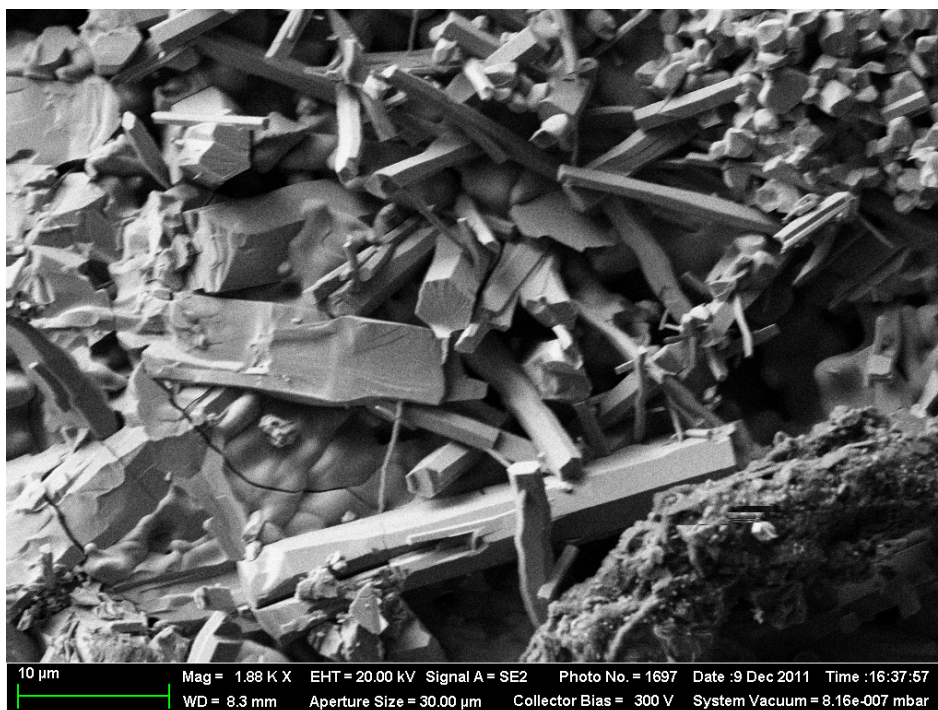


Рис. 11. Изображение СЭМ поверхности брикета $Sc_2(WO_4)_3$ контактировавшего с WO_3 в ячейке (8).

Композит $WO_3/Eu_2(WO_4)_3$

На следующем этапе в вышеизложенной последовательности исследовался интерфейс $WO_3|Eu_2(WO_4)_3$.

Результаты представлены на рис. 12 и 13.

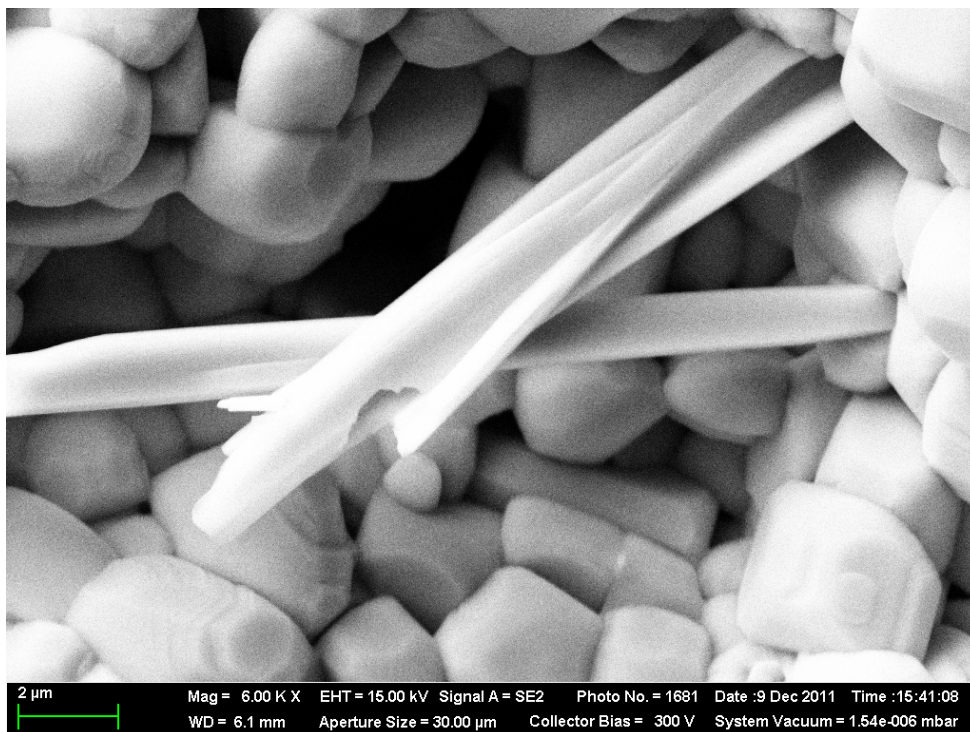


Рис. 12. Изображение СЭМ поверхности брикета WO_3 контактировавшего с $Eu_2(WO_4)_3$ в ячейке (8).

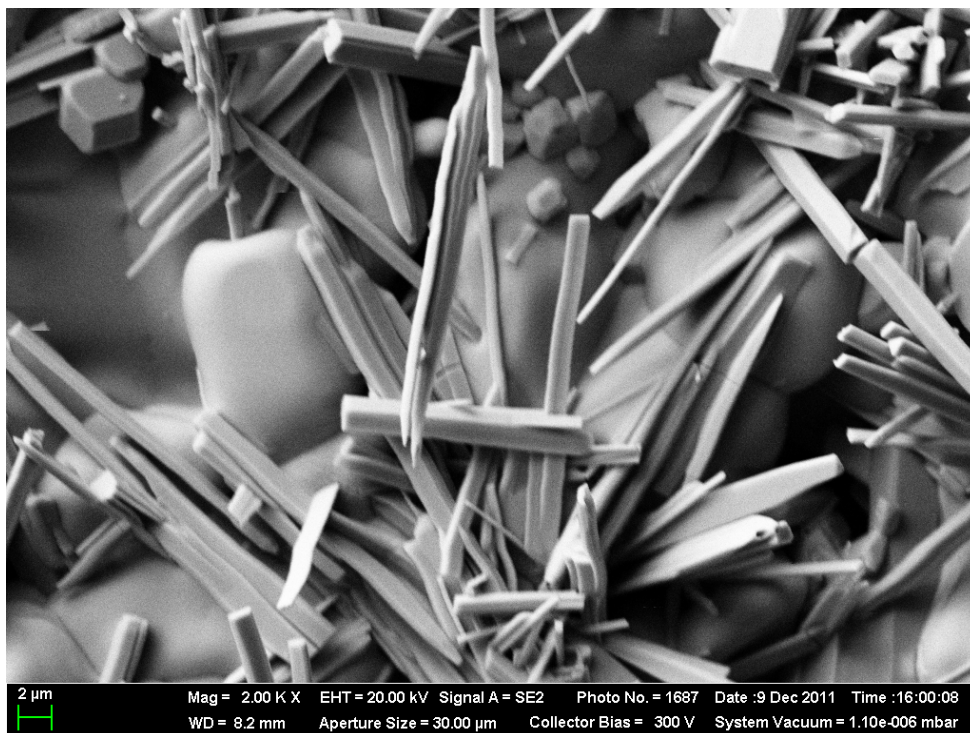


Рис. 13. Изображение СЭМ поверхности брикета $Eu_2(WO_4)_3$ контактировавшего с WO_3 в ячейке (8).

Композит $WO_3/Nd_2(WO_4)_3$

На следующем этапе в вышеизложенной последовательности исследовался интерфейс $WO_3|Nd_2(WO_4)_3$.

Результаты представлены на рис. 14 и 15.

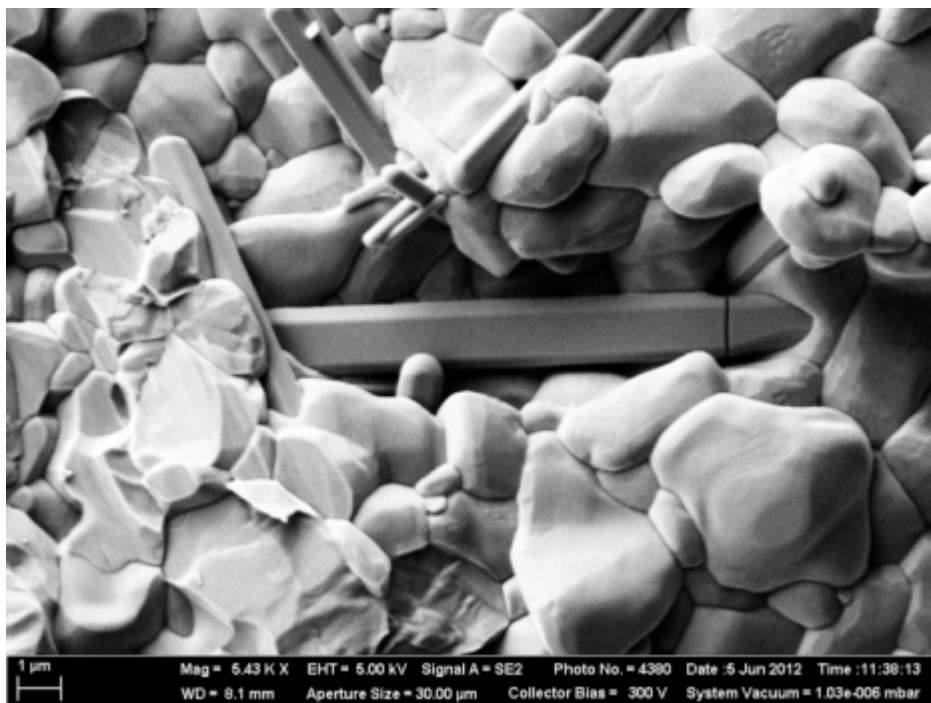


Рис. 14. Изображение СЭМ поверхности брикета WO_3 контактировавшего с $Nd_2(WO_4)_3$ в ячейке (8).

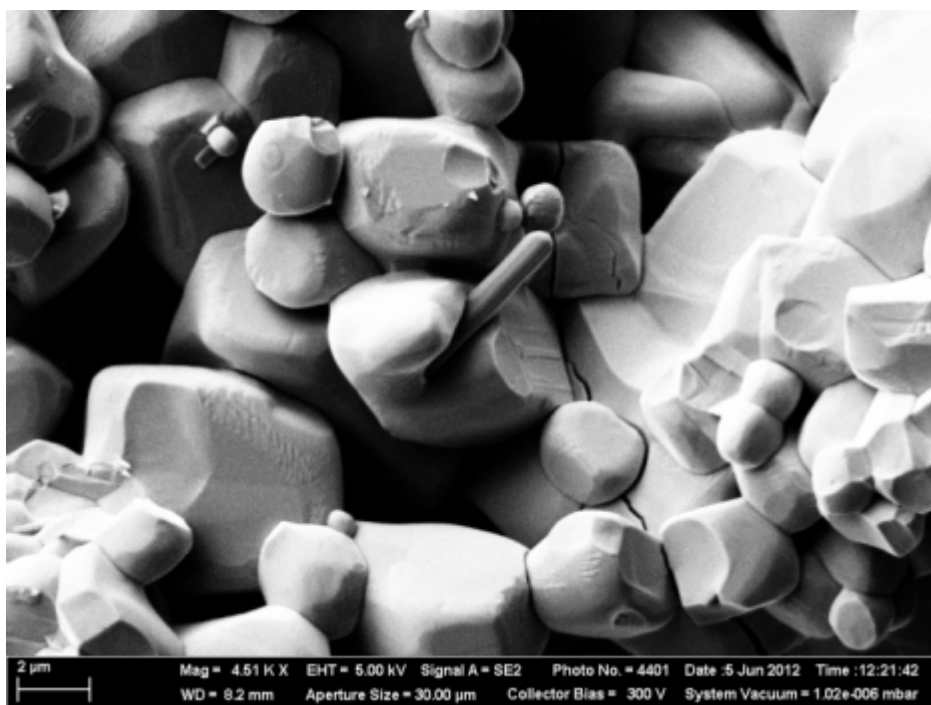


Рис. 15. Изображение СЭМ поверхности брикета $Nd_2(WO_4)_3$ контактировавшего с WO_3 в ячейке (8).

Выше представленные рисунки 2-15 демонстрируют многообразие форм выкристаллизовавшихся новообразований после опытов по электроповерхностной миграции. Так же следует отметить, что поперечный разрез новообразований бывает разных видов, таких как шестигранник, квадрат, окружность, прямоугольник. Так же шестигранники бывают полыми, словно в карандаше оставлено место для грифеля.

Следует отметить, что изначально, до опыта, морфология исследуемой в работе керамики имеет круглые зёрна различного размера, как показано на рис. 16 и 17.

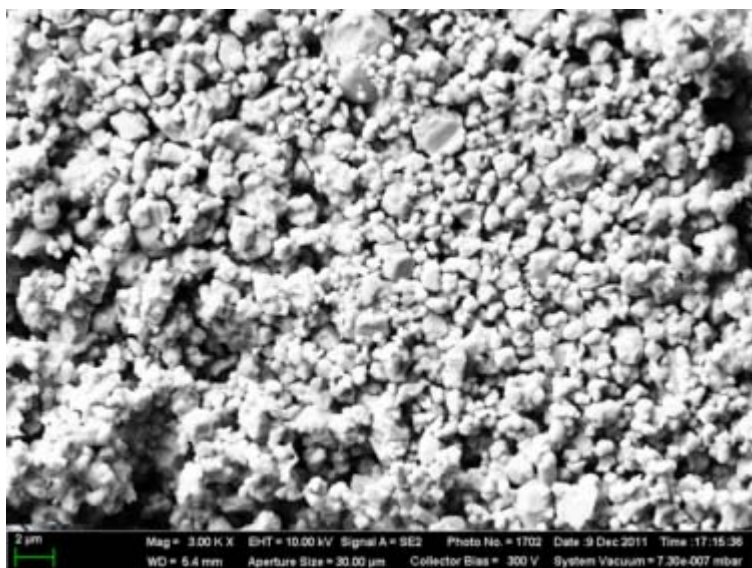


Рис.16. Поверхность $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ до опыта.

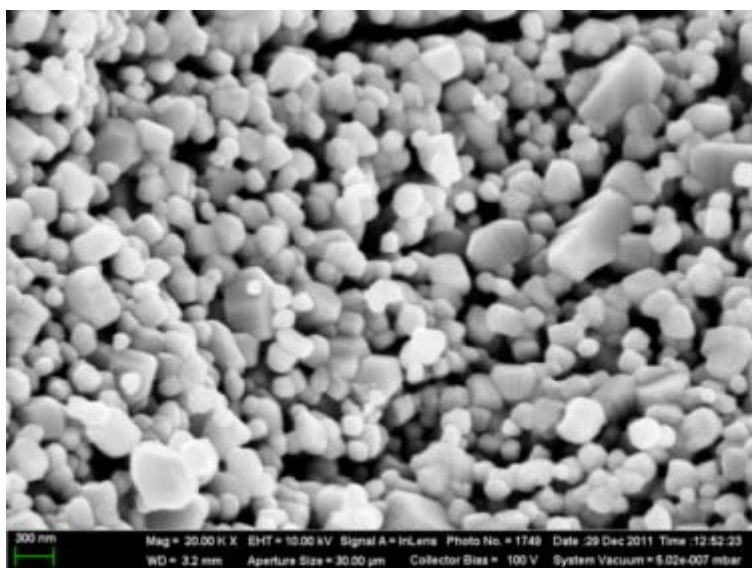
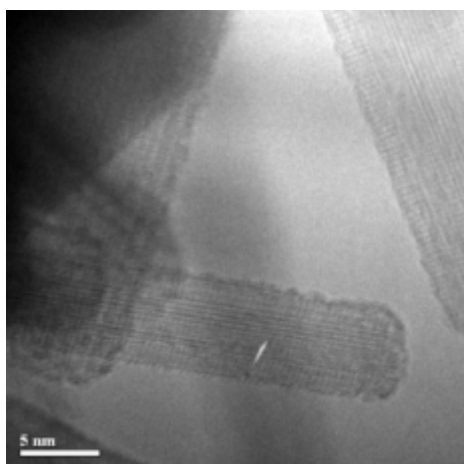
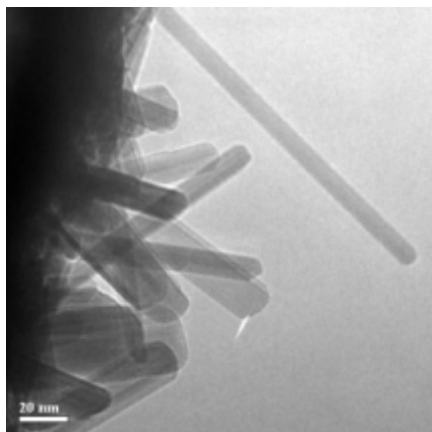


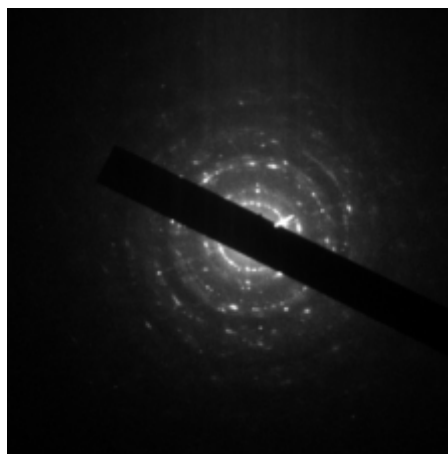
Рис.17. Поверхность WO_3 до опыта.

Исследования просвечивающей электронной микроскопией

В работе были проведены исследования на просвечивающем электронном микроскопе, позволяющем определить структуру и точный фазовый состав выделившихся новообразований.



Но к большому сожалению, к данному отчёту мы не успели произвести интерпретацию полученных результатов, а так же рассчитать полученную электроннограмму. При подготовке статьи, а так же при написании главы к диссертационной работе, недостающие результаты будут получены.



Обсуждение результатов

Итак, согласно данным настоящей работы и литературным сведениям [4,5], на эвтектическом гетерофазном контакте $WO_3|MeWO_4$, образуется контактная неавтономная фаза $MeW-s$



с составом близким к $[W]/[Ca] \approx 1,5..2$. Важнейшим свойством неавтономной фазы $MeW-s$ является её двусторонняя поверхностная активность (5) и подвижность (6). Проводимость $MeW-s$ является электролитической ионной с величиной $\sigma \sim 10^{-1}$ См/см при $900^\circ C$ [4, 5].

Недавние наши данные, полученные комбинацией методов ЭДС и Тубандта показали, что ионная проводимость $MeW-s$ является биполярной – ионными носителями заряда являются ионы O^{2-} и многоатомные анионные комплексы, вероятно $\{WO_4\}^{2-}$. Для чисел переноса ионных носителей в $MeWO_4$ получены следующие оценки

$$t(o^{2-}) \approx 0,9 \gg t(WO_4^{2-}) \approx 0,1 \quad (12)$$

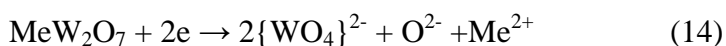
Далее, интерфейс $WO_3|MeW-s|MeWO_4$ образован фазами, резко различающимися как величиной, так и характером проводимости - $MeWO_4$ является диэлектриком, $MeW-s$ – твердым электролитом, а то время WO_3 – полупроводник n -типа с высокой проводимостью. При наложении электрического поля на систему $|WO_3|MeWO_4|WO_3|$ между полу-интерфейсами $(-)WO_3|MeW-s|MeWO_4$ и $MeWO_4|MeW-s|WO_3(+)$ возникает градиент поверхностного химического потенциала WO_3 (явление твердофазной электрокапиллярности [4]), что приводит к втягиванию WO_3 на внутреннюю поверхность керамики $MeWO_4$ и дальнейшему его продвижению, посредством фазы $MeW-s$, в направлении $(+)$ -электрода. Таким образом, в приконтактной области $MeWO_4$ формируется композит распределенного типа $\{^{WO_3}/MeWO_4\}$. При охлаждении, часть пленки $MeW-s$, особенно WO_3 , вследствие различия КТР WO_3 и $MeWO_4$, отслаивается, образуя наблюдаемые в SEM листочки и ленты, рис.2

Механизм процессов происходящих на левом (катодном) полу-интерфейсе ячейки (10)



сложнее и менее тривиален.

При наложении разности потенциалов начинается электролиз пленки фазы $MeW-s$ (для удобства запишем её формулу в простейшем виде MeW_2O_7-s , т.е. $[Me]/[W] = 2$)



Комплексные анионы $\{WO_4\}^{2-}$ под действием поля будут двигаться в направлении $MeWO_4$, давая некоторый вклад в электроповерхностную миграцию WO_3 и образование

распределенного композита $\{^{WO}_3/MeWO_4\}$. Анионы O^{2-} , в силу симметричности ячейки (10) не дадут вклада в изменение массы секций цепи.

Остающиеся на границе (а) цепи (13) анионы Me^{2+} не могут током переноситься к (-) электроду, поскольку WO_3 является полупроводником *n*- типа с высокой проводимостью, но в силу градиента их химического потенциала они стремятся двигаться к левой границе $(-)WO_3$. По сути это означает, что Me растворяется в матрице WO_3 , приводя к частичному восстановлению последнего, образуя известную фазу типа тетрагональной W-бронзы ($WO_3 + xMe^{2+} + 2xe^- \rightarrow Me_xWO_3$) [11]. Поскольку часть ионов W^{6+} понижет степень окисления до W^{5+} , то происходит потемнение окраски брикета до темно-зеленой, рис. 1., а граница окрашивания постепенно двигается к (-) границе.

В связи с этим необратимое изменение цвета брикета $WO_3^{(-)}$ скорее всего, связано с частичным восстановлением поверхности WO_3 до вольфрамовой бронзы ($WO_3 + xMe^{2+} + 2xe^- \rightarrow Me_xWO_3$). Вытянутую форму наблюдаемых выделений, рис. 2 (2 - 4), разумно связать с хорошо известной высокой степенью тетрагональности их структуры ($c/a \gg 1$) [11].

Заключение

В симметричных электрохимических ячейках типа $Pt|WO_3|MeWO_4|WO_3|Pt$ проведены эксперименты по твердофазной электроповерхностной миграции через формально инертные, эвтектические интерфейсы « $WO_3|MeWO_4$ ». Показано, что наиболее значимые изменения происходят на «катодном» интерфейсе $(-)Pt|WO_3|MeWO_4|$, где наблюдается встречная электроповерхностное втягивание WO_3 на внутреннюю поверхность керамики $MeWO_4$ (с образованием двухфазного распределенного композита $^{WO}_3/MeWO_4$) и неэквивалентный, меньший поток компонентов Me^{2+} вглубь керамики WO_3 . Методами СЭМ-ПЭМ обнаружено образование в приинтерфейсных зонах нано- и микроразмерных объектов разной формы, среди которых в первую очередь выделяются хорошо огранённые микро- и нанообъекты, имеющие форму лент и стержней, карандашей, палок и досок толщиной преимущественно от единиц до сотен нанометров. Состав выделений охарактеризован методами ЭДА, РФЛА. Трактовка полученных данных дана на основе представлений о твердофазной электрокапиллярности (миграция WO_3) и электрохимической интеркаляции Me в структуру WO_3 .

Литература

- [1] Гегузин Я. Е., Физика спекания, Изд. «Наука», Главная редакция физико-математической литературы, М., 1967. 356 с.
- [2] Нейман А.Я., Шиятова М.В., Карпов С.Г., Костиков Ю.П. // Поверхность, 1996, №11, С. 20.
- [3] Нейман А.Я., Утюмов В.Ю., Карпов С.Г., Костиков Ю.П., Шиятова М.В. // Поверхность, 2000, №3, С.52.
- [4] Нейман А.// Ж. Физической химии. 2001 Т. 75 С. 3119.
- [5] Neiman A.Ya, Uvarov N.F, Pestereva N.N.// Solid State Ionics. 2007 V. 177 P. 3361.
- [6] Алесковский В.Б., Курс химии надмолекулярных соединений. Л.; Изд ЛГУ, 1990, 315 с.
- [7] R. Defay, I. Prigogine, A. Bellmans, D. Everett, Surface Tension and Adsorption N-Y, Willey and Son, 1966 274 p.
- [8] Knozinger H., Taglauer E. // Catalysis, 1993. V.10. P.1.
- [9] A. Neiman, S. Yakovlev // Solid State Sciences, 2007, V.9 P.185
- [10] Neiman A., Barsanov S. // J. Solid state Electrochemistry, 2001, V. 5, № 6, P. 382
- [11] Коллонг Р. Нестехиометрия МИР, Москва, 1974, 288 с.